



## **Otimização da produção de biocombustíveis líquidos a partir da copirólise de resíduos plásticos e de pneus**

André Alexandre Gonçalves Pires

**Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente**

Versão Pública

Dissertação orientada por:  
Professora Doutora Filomena Pinto  
Professora Doutora Paula Costa

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos meus pais e ao meu irmão por serem a melhor família possível e terem sempre acreditado em mim.

À professora Filomena Pinto pela enorme ajuda ao longo de todo o processo de escrita, pela prontidão e clareza no esclarecimento de dúvidas.

À professora Paula Costa por se ter sempre demonstrado disponível para ajudar com qualquer dúvida.

À minha 2ª família, os meus amigos, que sempre me apoiaram e me ofereceram ajuda quando eu mais precisei.

Este trabalho científico desenvolvido no LNEG foi financiado pela FCT no âmbito da tarefa 2 do projeto “GreenFuel – Sistema de baixas emissões para a produção de combustíveis verdes e de compostos bioativos de elevado valor comercial baseado na biorrefinaria de *Gordonia alkanivorans* estirpe 1B”,

[PTDC/EAM-AMB/30975/2017]

## Resumo

Satisfazer a crescente procura energética mundial é um dos maiores desafios que a humanidade atravessa atualmente. O aumento da poluição constitui outro grande problema que merece atenção por parte dos governos mundiais e público em geral. O processo de copirólise pode ser muito útil na solução desta situação, uma vez que permite o aproveitamento de resíduos e a sua transformação em biocombustível. Existe bastante informação sobre o processo de pirólise uma vez que já vem sendo estudado há muitos anos, no entanto, dependendo dos produtos a pirolisar, essa informação pode tornar-se escassa. Posto isto, não foi encontrado nenhum estudo de copirólise de resíduos de plástico, borracha de pneu e óleo de lubrificante usado, que constituem o objeto de estudo desta dissertação.

O objetivo principal é o de pirolisar misturas destes resíduos com diferentes composições e avaliar a sua influência no rendimento dos produtos sólidos, líquidos e gasosos bem como na composição destes.

Para tal, foram realizados ensaios experimentais numa autoclave, sob uma atmosfera de reação de azoto e sendo a pressão inicial a atmosférica. A temperatura de reação foi 420 °C, a taxa de aquecimento foi 16 °C/min e o tempo de residência foi 30 minutos. Estes parâmetros foram definidos com base na literatura e também na realização de ensaios preliminares.

A quantidade de pneu favorece a produção de sólido, em detrimento da produção gasosa e líquida. O rendimento líquido variou entre 70,5 e os 82,3 %, o sólido entre 15,3 e 27,7 % e o gasoso entre 1,9 e 3,5 %.

O uso de borracha de pneu implica a libertação de enxofre durante o processo de pirólise. Por este motivo, o produto gasoso recolhido foi amostrado por um processo de retenção de enxofre. Em média, quanto mais borracha se utiliza, maior a libertação de enxofre. O gás foi analisado através de cromatografia gasosa, tendo-se observado que a sua composição apresentava essencialmente alcanos, em particular, metano mas também etano, propano e propeno. O teor em alcanos diminuiu com o aumento do número de átomos de carbono. A borracha de pneu e o óleo favoreceram a produção destes compostos.

O poder calorífico superior do gás variou entre 48,80 e 54,16 MJ/kg e o índice de Wobbe variou entre 55,04 e 60,84 MJ/Nm<sup>3</sup>. Tanto um como o outro, aparentaram aumentar consoante a quantidade de pneu e de óleo e diminuir com a quantidade de polipropileno.

Os líquidos recolhidos foram submetidos a uma destilação de modo a obter duas frações,  $T [^{\circ}\text{C}] < 150$  e  $150 < T [^{\circ}\text{C}] < 270$ , respetivamente. Todas as curvas de destilação ficaram situadas entre curvas típicas da gasolina e a do gasóleo. A temperatura a que cada líquido começou a destilar aproximou-se à da gasolina. A análise cromatográfica efetuada aos líquidos, mostrou que ambos os destilados, apresentaram uma maior concentração de ramificados e cíclicos e uma menor concentração de alcenos. Por último, calculou-se o poder calorífico superior das duas frações sendo este mais elevado para o 1º destilado (entre 25,99 e 35,64 MJ/kg) do que para o 2º (9,89 e 14,74 MJ/kg).

**Palavras-chave:** copirólise, polipropileno, pneus, óleo lubrificante, resíduos

## Abstract

Meeting the world's growing energy demand is one of the greatest challenges that humanity must face today. The increasing pollution is another major problem that deserves attention from global governments and the public. The co-pyrolysis process can be very useful in solving this situation since it allows the use of waste and its transformation into biofuel. There is a lot of information available on the topic of pyrolysis as it has been studied for many years. However, depending on the residue used in the process, that information can become scarce. So far, no work was found on the co-pyrolysis of mixtures of polypropylene, used tire rubber and used engine lubricating oil, that constitutes the subject of this dissertation.

The main goal is to pyrolyze mixtures of these wastes with different compositions and evaluate its influence on solid, liquid, and gaseous yields as well as on their composition.

Experimental tests were carried out, using an autoclave reactor, under a nitrogen reaction atmosphere and at initial atmospheric pressure. Reaction temperature of 420 °C, a heating rate of 16 °C/min and a residence period of 30 minutes were used. These parameters were defined based on the literature and on the performance of preliminary tests.

The amount of tires favored the production of solid, at the expense of gas and liquid production. The liquid yield varied between 70.5 and 82.3 %, the solid between 15.3 and 27.7 % and the gaseous between 1.9 and 3.5 %.

The use of tire rubber implies the release of sulfur during the process of pyrolysis. For this reason, the gaseous product collected went through a sulfur retention process. On average, the more rubber is used, the greater the release of sulfur. The gas was analyzed by gas chromatography, and it was observed that its composition was essentially alkanes, in particular methane but also ethane and propane. The content of alkanes decreased with the increase of the number of carbon atoms.

The high heating value of the gas varied between 48.80 and 54.16 MJ/kg and the Wobbe Index varied between 55.04 and 60.84 MJ/Nm<sup>3</sup>. Both appear to increase with the amount of tire and oil and to decrease with the amount of polypropylene.

The collected liquids were subjected to distillation in order to obtain two fractions,  $T [^{\circ}\text{C}] < 150$  and  $150 < T [^{\circ}\text{C}] < 270$ , respectively. All the distillation curves were located between gasoline and diesel typical curves. The temperature at which each liquid began to distil was close to that of gasoline. From the chromatographic analysis performed on the liquids, a higher concentration of branched and cyclic alkanes and a lower concentration of alkenes were found for both distillates. Finally, the high heating value was calculated for both fractions, for the first one, values between 25.99 and 35.64 MJ/kg were obtained and for the second distillate these values ranged from 9.89 to 14.74 MJ/kg.

**Keywords:** co-pyrolysis, polypropylene, tires, lubricating oil, residue

# Índice

Agradecimentos .....	III
Resumo .....	III
Abstract.....	IVV
Índice .....	V
Índice de figuras.....	VIII
Índice de tabelas.....	XII
1. Introdução .....	1
1.1 Apresentação e organização do trabalho.....	1
1.2 Enquadramento .....	1
1.2.1 Situação energética mundial atual .....	2
1.2.2 Situação energética em Portugal .....	3
1.2.3 Setor dos transportes .....	5
1.2.4 Alterações climáticas e emissões de gases com efeito de estufa .....	6
2. Revisão bibliográfica .....	7
2.1 Biocombustíveis.....	7
2.1.1 Classificação .....	7
2.1.2 Tipos de biocombustíveis .....	8
2.1.3 Especificações e propriedades .....	8
2.1.4 Produção e consumo .....	9
2.1.5 Problemas ambientais .....	10
2.2 Resíduos plásticos.....	11
2.2.1 Polimerização.....	12
2.2.2 Tipos de plásticos.....	12
2.2.3 Quantidades de plásticos.....	14
2.2.4 Problemas ambientais .....	15
2.3 Resíduos de borracha de pneus .....	16
2.3.1 Vulcanização.....	16
2.3.2 Pneu atual.....	17
2.3.3 Produção e consumo .....	18
2.3.4 Problemas ambientais .....	19
2.4 Óleo de motor usado .....	20
2.4.1 Propriedades.....	20
2.4.2 Quantidades .....	21
2.4.3 Problemas ambientais .....	21

2.5 Reaproveitamento termoquímico dos resíduos .....	21
2.5.1 Gasificação.....	21
2.5.2 Liquefação direta e liquefação indireta .....	22
2.5.3 Pirólise .....	22
2.6 Pirólise .....	22
2.6.1 Parâmetros que influenciam o processo de pirólise .....	23
2.6.2 Tipos de pirólise.....	25
2.6.3 Pirólise de plásticos .....	25
2.6.4 Pirólise de pneus .....	27
2.6.5 Pirólise de óleo de motor usado .....	29
2.6.6 Pirólise de plásticos, de pneus e óleo de motor usado .....	30
3. Justificação do trabalho realizado.....	33
4. Enquadramento experimental .....	34
4.1 Material utilizado e condições experimentais .....	34
4.2 Instalação experimental .....	35
4.3 Metodologia experimental .....	37
4.3.1 Antes do ensaio.....	37
4.3.2 Durante o ensaio .....	37
4.3.3 Após o ensaio.....	38
4.4 Metodologia analítica .....	39
4.4.1 Fração gasosa .....	40
4.4.1.1 Cromatografia gasosa e fração volumétrica.....	40
4.4.1.2 Massa volúmica, poder calorífico superior e Índice de <i>Wobbe</i> .....	40
4.4.1.3 Determinação do teor de enxofre.....	41
4.4.2 Fração sólida .....	41
4.4.2.1 Extração .....	41
4.4.3 Fração líquida .....	42
4.4.3.1 Destilação.....	42
4.4.3.2 Cromatografia gasosa.....	44
4.4.3.3 Poder calorífico superior.....	44
4.4.4 Rendimento mássico dos produtos.....	44
4.4.5 Dificuldades e constrangimentos experimentais .....	45
5. Apresentação e discussão de resultados.....	46
5.1 Ensaios .....	46
5.2 Rendimento mássico dos produtos.....	48
5.3 Fração gasosa.....	51

5.3.1 Cromatografia gasosa e fração volumétrica.....	51
5.3.2 Massa volúmica, poder calorífico superior e Índice de <i>Wobbe</i> .....	53
5.3.3 Determinação do teor de enxofre .....	56
5.4 Fração sólida.....	57
5.4.1 Extração .....	57
5.5 Fração líquida .....	58
5.5.1 Destilação.....	58
5.5.2 Cromatografia gasosa.....	60
5.5.3 Poder calorífico superior.....	70
6. Conclusões.....	72
7. Trabalho futuro .....	74
8. Referências.....	75

## Índice de figuras

<b>Figura 1.1</b> Contribuição na produção energética a nível mundial das fontes de energia renovável (solar, eólica e outras) (BPSTATS, 2019).....	2
<b>Figura 1.2</b> Consumo energético mundial em megatoneladas equivalentes de petróleo (Mtep) entre 1990 e 2018 (Enerdata, 2020) .....	3
<b>Figura 1.3</b> Consumo energético por setor na UE28 em 2017 (EEA, 2020) .....	3
<b>Figura 1.4</b> Consumo energético em Portugal entre 1990 e 2018 (Enerdata, 2020).....	4
<b>Figura 1.5</b> Dependência energética de Portugal ao exterior entre 1997 e 2017 (Observatório da Energia et al., 2019).....	4
<b>Figura 1.6</b> Consumo de petróleo por setor (EEA, 2019) .....	5
<b>Figura 2.1</b> Estrutura química do Eteno e do Polietileno.....	12
<b>Figura 2.2</b> Estrutura química do Estireno e do Poliestireno.....	13
<b>Figura 2.3</b> Estrutura química do Propeno e do Polipropileno .....	13
<b>Figura 2.4</b> Código de identificação dos polímeros (1 - Tereftalato de polietileno, 2 - Polietileno de alta densidade, 3 - Policloreto de Vinila, 4 - Polietileno de baixa densidade, 5 - Polipropileno, 6 - Poliestireno) (The Association of Plastic Recyclers, 2020) .....	14
<b>Figura 2.5</b> Produção mundial anual de plástico (Ritchie & Roser, 2018) .....	14
<b>Figura 2.6</b> Processo de vulcanização (adaptado de Mark et al., 2013) .....	16
<b>Figura 2.7</b> Constituição do pneu atual (adaptado de Valorpneu, 2018) .....	17
<b>Figura 2.8</b> Esquema de um processo típico de pirólise (adaptado de Paradela, 2012).....	23
<b>Figura 4.1</b> Resíduos de polipropileno, borracha de pneu e óleo lubrificante de motor usado utilizados no ensaios de pirólise (da esquerda para a direita).....	34
<b>Figura 4.2</b> Representação esquemática da instalação experimental Legenda: 1 – Autoclave; 2 - Forno de aquecimento; 3 – Agitador; 4 - Serpentina de arrefecimento; 5 - Tubo de recolha de líquidos; 6 - Bainha de termopar; 7 - Tubagem para entrada de azoto (N <sub>2</sub> ); 8 - Tubagem de escape (disco de rutura); 9 – Tubagem de saída dos gases; 10 – Banho de arrefecimento; 11 – Manómetro; 12 - Medidor de gases; 13 – Controlador digital; 15 - Circuito de leitura da temperatura do forno; 16- Circuito de leitura da temperatura da autoclave; 17- Circuito de leitura e atuação do agitador; 18 – Circuito de atuação na potência de aquecimento do forno; 19 – Recolha de gases).....	36
<b>Figura 4.3</b> Reator de copirólise com a capacidade de 5 dm <sup>3</sup> .....	36
<b>Figura 4.4</b> Controlador digital de temperatura .....	37
<b>Figura 4.5</b> Saco de amostragem para recolha do gás de pirólise e série de impingers para reter o enxofre (da esquerda para a direita) .....	38
<b>Figura 4.6</b> Produto líquido e produto sólido recolhidos depois do ensaio de pirólise (da esquerda para a direita) .....	39
<b>Figura 4.7</b> Procedimento analítico dos produtos obtidos por copirólise .....	39



<b>Figura 4.8</b> Extrator sólido-líquido.....	42
<b>Figura 4.9</b> Destilador e 1ª e 2ª frações do líquido (da esquerda para a direita).....	43
<b>Figura 5.1</b> Evolução da temperatura da autoclave e da pressão para o Ensaio 2 (40 % Pneu, 30 % PP, 30 % OL).....	46
<b>Figura 5.2</b> Evolução da temperatura da autoclave e da pressão para o Ensaio 4 (70 % Pneu, 15 % PP, 15 % OL).....	47
<b>Figura 5.3</b> Rendimento mássico dos produtos de pirólise (líquidos, sólidos e gases).....	48
<b>Figura 5.4</b> Comparação do rendimento sólido com a quantidade de pneu.....	49
<b>Figura 5.5</b> Comparação do rendimento líquido com a quantidade de pneu .....	49
<b>Figura 5.6</b> Comparação do rendimento gasoso com a quantidade de pneu.....	50
<b>Figura 5.7</b> Cromatograma do gás de pirólise formado no Ensaio 4 (70 % Pneu, 15 % PP, 15 % OL) .....	51
<b>Figura 5.8</b> Composição do gás de pirólise de cada ensaio .....	52
<b>Figura 5.9</b> Quantidade de alcanos e alcenos no gás de pirólise de cada ensaio .....	53
<b>Figura 5.10</b> Comparação da massa volúmica com a quantidade de pneu pirolisado .....	55
<b>Figura 5.11</b> Comparação do poder calorífico superior com a quantidade de pneu pirolisado .....	55
<b>Figura 5.12</b> Comparação da massa volúmica com o poder calorífico superior.....	56
<b>Figura 5.13</b> Comparação do teor de enxofre no gás de pirólise e a quantidade de pneu pirolisado por ordem crescente.....	57
<b>Figura 5.14</b> Variação da percentagem de extração.....	58
<b>Figura 5.15</b> Distribuição volúmica da 1ª, 2ª e 3ª frações obtidas pela destilação .....	59
<b>Figura 5.16</b> Curvas de destilação da gasolina, gasóleo e dos líquidos de pirólise recolhidos.....	60
<b>Figura 5.17</b> Fração volumétrica de alcanos lineares presentes no 1º destilado de cada ensaio.....	61
<b>Figura 5.18</b> Fração volumétrica de aromáticos presentes no 1º destilado de cada ensaio.....	61
<b>Figura 5.19</b> Fração volumétrica de ramificados e cíclicos presentes no 1º destilado de cada ensaio ..	62
<b>Figura 5.20</b> Fração volumétrica de alcenos lineares presentes no 1º destilado de cada ensaio.....	63
<b>Figura 5.21</b> Fração volumétrica dos grupos alcanos lineares, aromáticos, ramificados e cíclicos e, alcenos lineares para o 1º destilado .....	63
<b>Figura 5.22</b> Comparação da concentração de compostos aromáticos do 1º destilado com a quantidade de pneu pirolisado .....	64
<b>Figura 5.23</b> Comparação da concentração de compostos ramificados e cíclicos do 1º destilado com a quantidade de PP pirolisado .....	65
<b>Figura 5.24</b> Fração volumétrica de alcanos lineares presentes no 2º destilado de cada ensaio.....	66
<b>Figura 5.25</b> Fração volumétrica de aromáticos presentes no 2º destilado de cada ensaio.....	67
<b>Figura 5.26</b> Fração volumétrica de compostos ramificados e cíclicos presentes no 2º destilado de cada ensaio.....	67
<b>Figura 5.27</b> Fração volumétrica de alcenos lineares presentes no 2º destilado de cada ensaio.....	68

<b>Figura 5.28</b> Fração volumétrica dos grupos alcanos lineares, aromáticos, ramificados e cíclicos e, alcenos lineares para o 2º destilado .....	68
<b>Figura 5.29</b> Comparação da concentração de compostos aromáticos do 2º destilado com a quantidade de pneu pirolisado .....	69
<b>Figura 5.30</b> Comparação da concentração de compostos ramificados e cíclicos do 2º destilado com a quantidade de PP pirolisado .....	70
<b>Figura 5.31</b> Variação do poder calorífico superior do 1º destilado de cada ensaio.....	70
<b>Figura 5.32</b> Variação do poder calorífico superior do 2º destilado de cada ensaio.....	71

## Índice de tabelas

<b>Tabela 2.1</b> Principais componentes do pneu (veículos ligeiros e veículos pesados) (Mulvaney et al., 2012).....	18
<b>Tabela 2.2</b> Análise elementar da borracha de pneu (Valorpneu, 2018).....	18
<b>Tabela 2.3</b> Principais constituintes do óleo lubrificante de motor usado (U.S. Environmental Protection Agency, 2018) .....	20
<b>Tabela 2.4</b> Principais características e rendimentos médios dos produtos para cada tipo de pirólise ..	25
<b>Tabela 2.5</b> Comparação das propriedades físicas do óleo de pirólise obtido a partir de polipropileno com a gasolina e o gasóleo (adaptado de Sharuddin et al., 2018) .....	26
<b>Tabela 2.6</b> Rendimento dos produtos de pirólise a diferentes taxas de aquecimento (Fakhrhoseini & Dastanian, 2013).....	26
<b>Tabela 2.7</b> Comparação de condições experimentais e dos rendimentos dos produtos obtidos pelos vários autores na pirólise de polipropileno (PP).....	27
<b>Tabela 2.8</b> Comparação de condições experimentais e dos rendimentos dos produtos obtidos pelos vários autores na pirólise de pneu .....	29
<b>Tabela 2.9</b> Comparação de condições experimentais e dos rendimentos dos produtos obtidos pelos vários autores na pirólise de óleo de lubrificante de motor usado.....	30
<b>Tabela 2.10</b> Comparação de condições experimentais e dos rendimentos dos produtos obtidos pelos vários autores na copirólise de várias misturas de plástico/pneu/óleo .....	32
<b>Tabela 4.1</b> Análise elementar e imediata dos resíduos (N/D, não disponível) .....	34
<b>Tabela 4.2</b> Composição das misturas utilizadas em cada ensaio de pirólise .....	35
<b>Tabela 4.3</b> Condições experimentais dos 6 ensaios realizados.....	35
<b>Tabela 5.1</b> Temperatura média e pressão média para cada ensaio .....	47
<b>Tabela 5.2</b> Massa volúmica (15 °C, 1 atm) dos compostos detetados pelo cromatograma (GESTIS Substance Database, 2016).....	53
<b>Tabela 5.3</b> Poder calorífico superior dos compostos detetados pelo cromatograma (McAllister et al., 2011).....	54